

ÜBER 1,ω-DI-H-PERCHLORALKENYL-ACETYLENE AUS METALLIERTEN CHLOROLEFINEN DURCH FeCl₃-KUPPLUNG*

G. KÖBRICH und H. BÜTTNER

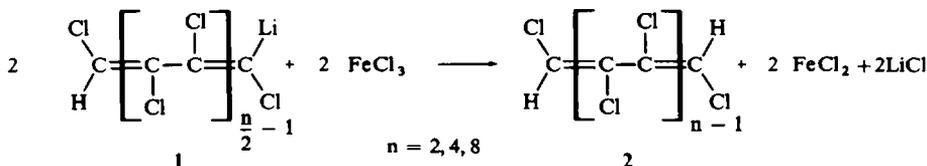
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 12 December 1968; Received in the UK 24 December 1968)

Zusammenfassung—Aus *trans*-Dichlorvinyllithium (3) und 4-*H*-perchloro-butadienyllithium (8) werden durch Modifizierung der früher¹ beschriebenen Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid 1,ω-Di-*H*-perchloro-buten-in (5), -hexadien(1,5)-in(3) (7) und -octatrien(1,3,7)-in(5) (10) stereospezifisch synthetisiert.

Abstract—A modification of the previously¹ described coupling of *trans*-dichlorovinylithium and 4-*H*-perchloro-butadienyllithium (8) with iron(III)chloride is used in the stereospecific synthesis of 1,ω-di-*H*-perchloro-buten-in (5), -hexadien (1,5)-in(3) (7), and -octatrien (1,3,7)-in(5) (10).

EINE vorangehende Arbeit¹ beschrieb die stereospezifische Kupplung von *trans*-Dichlorvinyllithium² und seiner Vinylogen (1) zu 1,ω-Di-*H*-perchloropolyenen (2) durch Eisen (III) chlorid.



Die Polyolefine 2 sind nur dann einziges Kupplungsprodukt, wenn das Eisensalz in mehr als äquimolarer Menge angeboten wird. Ist es im Unterschuss, entstehen zusätzlich Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffzahl, die eine Dreifachbindung enthalten und formal Dechlorierungsprodukte der Polyene 2 vorstellen. So erhält man aus *trans*-Dichlorvinyllithium (3)² mit $\frac{1}{3}$ Mol FeCl₃ neben 12% Tetrachlorbutadien (4) zu 53% Äthynyl-*trans*-dichloräthylen (5).

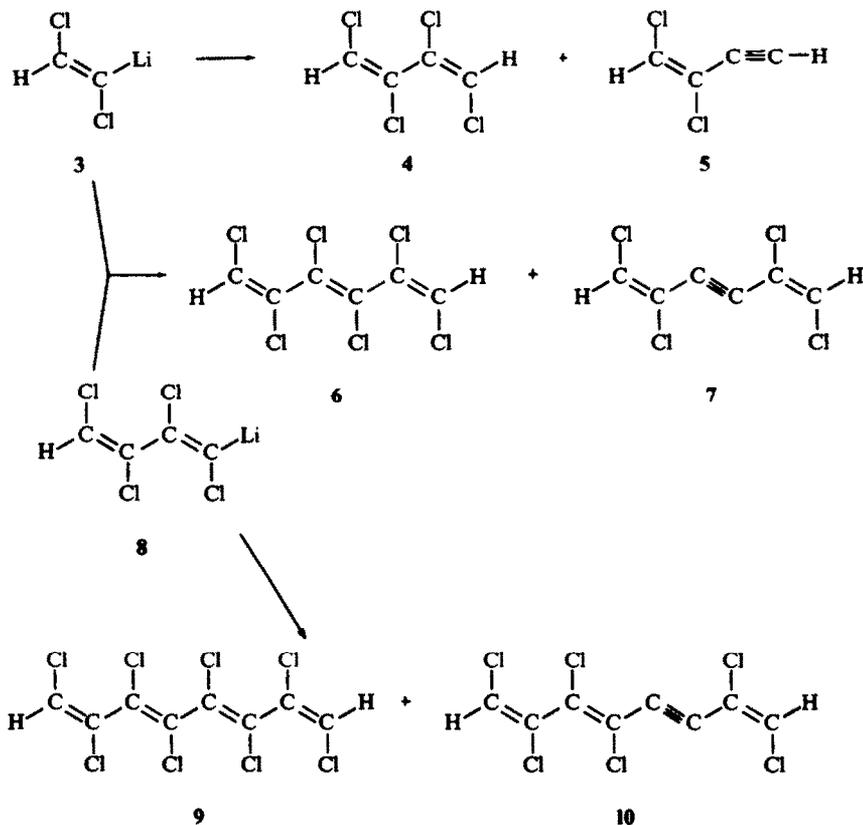
Die Struktur dieser zersetzlichen Verbindung, die kürzlich auch als Chlorierungsprodukt des Diacetylens beschrieben wurde,³ folgt aus analytischen und spektroskopischen Daten. Sie zeigt die für monosubstituierte Acetylene typischen IR-Absorptionen bei 3340 und 2125 cm⁻¹ und im NMR-Spektrum zwei gleichstarke, durch Fernkopplung in Dubletts zerlegte Signale bei τ 3.39 und 6.48 ($J = 1.0$ Hz). Die im Vergleich zum Butadien 4 (τ 3.53) grössere chemische Verschiebung des 5-Vinylprotons (τ 3.39) ist mit seiner Stellung in der entschirmten Zone des von der Äthynylgruppe ausgehenden diamagnetischen Feldes erklärbar.

Aus der gleichartigen Kupplung des 4-*H*-Perchlorbutadienyllithiums (8) wären

* Stabile Carbenoide XXXVII-XXXVI. Mitteilung: Lit.¹

a priori zwei C₈-Acetylene—mit interner bzw. terminaler Dreifachbindung—denkbar. In Wirklichkeit entsteht aber nur eines der beiden; seine IR-Bande bei 2215 cm⁻¹ und die zwei gleichstarken Vinylprotonen-Singulets des NMR-Spektrums bei τ 3.25 und 3.50 weisen es als internes Acetylen (10) aus.

In einer Versuchsreihe setzte man das Li-Butadien 8 unter sonst gleichen Bedingungen mit wechselnden Mengen Eisen(III)salz um. Man erkennt aus den in der Tabelle zusammengestellten Ergebnissen, dass das Molverhältnis der Dimeren 9 und 10 vom Molverhältnis Metallsalz/Lithiumorganyl 8 abhängt. Die Ausbeute an C₈-Acetylen 10 erreicht bei $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Mol FeCl₃ ihr Maximum und geht mit mehr



FeCl₃ zugunsten des C₈-Olefins 9 schliesslich bis auf null zurück. Ohne Eisensalz erhält man erwartungsgemäss kein Dimeres, jedoch neben russartigen Polymeren 36% Butadien 4. Es dürfte durch Reprotonierung des Li-Butadiens 8, bei den Umsetzungen mit Eisensalz dagegen vorwiegend durch radikaloiden Wasserstoffeinfang¹ entstehen.

Die gemeinsame Umsetzung von *trans*-Dichlorvinyllithium (3) und Li-Butadien 8 machte schon früher¹ ausser 4 und 9 auch das Mischkupplungsprodukt 6 zugänglich. Aus der gleichen Reaktion mit Eisensalz-Unterschuss entstehen daher nicht unerwartet drei Acetylene, nämlich die schon vorgestellten Verbindungen 5 und 10

and das C₆-Acetylen 7. Eine äquimolare Mischung von 3 und 8 ergibt mit $\frac{1}{3}$ Mol FeCl₃ folgende Relativausbeuten:

| 5 | 7 | 10 | 4 | 6 | 9 |
|-----|------|-----|-----|-----|----|
| 7.3 | 14.3 | 6.3 | 7.7 | 2.3 | ≡1 |

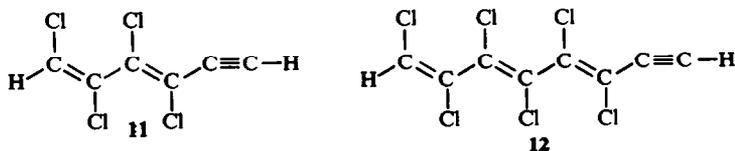
TABELLE 1. KUPPLUNGSPRODUKTE AUS 4-*H*-PERCHLORBUTADIENYL-LITHIUM MIT WECHSELNDEN MENGEN FeCl₃

| FeCl ₃ /8 (Molverhältnis) | Ausbeuten (% d.Th.) | | |
|---|---------------------|----|----|
| | 4 | 9 | 10 |
| 0 | 36 | — | — |
| $\frac{1}{6}$ | 40 | 4 | 28 |
| $\frac{1}{3}$ | 25 | 5 | 43 |
| $\frac{1}{2}$ | 17 | 5 | 45 |
| $\frac{2}{3}$ | 18 | 23 | 39 |
| 1 | 17 | 64 | 11 |
| 2 | 25 | 67 | ≤1 |

Hiernach entstehen die Acetylene und Olefine untereinander jeweils ungefähr im statistisch erwarteten Molverhältnis 1:2:1 und jedes Acetylen in etwa 6 facher Ausbeute wie das Olefin gleicher Kettenlänge; nur der Wert für das Butadien 4 fällt heraus, da die Verbindung nicht nur aus der Kupplung von 3, sondern zudem aus der H-Absättigung von 8 hervorgeht.

Die Struktur von 7 folgt aus seiner IR-Bande für die beidendig substituierte Dreifachbindung bei 2215 cm⁻¹ und dem einzigen und scharfen NMR-Signal bei τ 3.32, das—im betrachteten Fall zwingend—die Äquivalenz beider Vinylprotonen bezeugt. Da eine der Doppelbindungen von 7 der Molekülhälfte des Li-Butadiens 8 entstammt, die sich an der Kupplung nicht unmittelbar beteiligt und somit ihre Konfiguration beibehält, folgt, dass auch die Chloratome der anderen Doppelbindung *trans*-ständig angeordnet sind. Die Acetylene bilden sich also—wie die Polyolefine 2—stereospezifisch unter Konfigurationserhalt am Vinylkohlenstoff.

Trotzdem überrascht zunächst, dass jeweils nur ein C₆- und ein C₈-Acetylen isoliert werden und nicht auch die Isomeren mit endständiger Dreifachbindung, 11 bzw. 12, obwohl sie sich gaschromatographisch wahrscheinlich leicht hätten erkennen lassen.



Es gibt hierfür zwei mögliche Erklärungen:

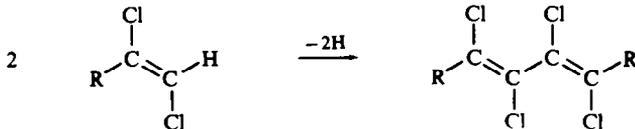
(a) Die Dechlorierung tritt während der Kupplung und stets an einer Doppelbindung ein, die im lithiumorganischen Vorprodukt das Metallatom band. Diese

Erklärung fordert die zusätzliche Annahme, dass die Bildung des C_6 -Acetylen 7 gegenüber der grundsätzlich ebenfalls möglichen Formierung des endständigen Isomeren 11 (welches, falls überhaupt, zu <1% entsteht) stark begünstigt ist. Der Grund hierfür könnte ein Gewinn an Delokalisierungsenergie sein, da sich 7 im Molekülmodell koplanar einstellen kann und demnach die für 11 und alle Polychloropolyene 2 typische¹ sterische Hinderung benachbarter Doppelbindungen nicht aufweist.

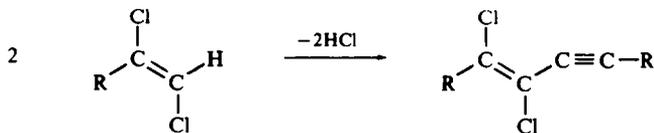
(b) Die Dechlorierung ist ein unabhängiger Schritt, der sich der Kupplung zu Polyolefinen 2 als Folgereaktion anschliesst. Diese Erklärung erscheint deshalb plausibel, weil das ja weniger als äquimolar eingesetzte Fe^{III} -Salz bei vollständiger Kupplung $1 \rightarrow 2$ nicht mehr nur bis zur zweiwertigen Stufe, sondern weiter zu Fe^I oder Fe^0 reduziert werden müsste und Literaturhinweise vorliegen,⁴ dass niederwertiges Eisen zu solchen Dehalogenierungen fähig ist. Dass die nachträgliche Cl_2 -Abspaltung praktisch ausschliesslich an einer inneren Doppelbindung statthaben müsste, stellt sich als zusätzliche Forderung, die sich wieder mit dem grösseren Konjugationsgewinn bei den Produkten 7 und 10 erklären liesse.

Folgendes Experiment entscheidet zwischen den Alternativen: Nimmt man die Kupplung von *trans*-Dichlorvinyllithium (3) mit $\frac{1}{3}$ Mol $FeCl_3$ in Gegenwart überschüssigen C_8 -Olefins 9 vor, müsste im Falle nachträglicher Dechlorierung überwiegend das C_8 -Acetylen 10 entstehen. Tatsächlich erhält man aber kein 10, sondern die gleichen Kupplungsprodukte wie im Versuch ohne C_8 -Olefin. Demnach ist die Dechlorierung kein unabhängiger Prozess, sondern nach Annahme (a) in den Kupplungsvorgang integriert.

Trotz des engen Zusammenhanges von Polyen- und Polyen-in-Bildung besteht folgender prinzipielle Unterschied: Die Kettenknüpfung zu Polyenen 2 ist summarisch eine dehydrierende Kupplung, bei der Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert wird:



Die Bildung der Acetylene umfasst eine Dehydrierung und eine Dechlorierung, ist also im Ergebnis eine "dehydrochlorierende Dimerisierung", bei der das Eisensalz zum Schluss wieder in der dreiwertigen Stufe vorliegt:



Tatsächlich findet sich im Produkt stets nur soviel Eisen(II)-Salz, als der Ausbeute an Polyolein 2 entspricht.

Über die σ -Vinyleisen-Zwischenprodukte und die mechanistische Interpretation dieser Reaktionen wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet.⁵

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuchsbedingungen entsprachen in allen Einzelheiten denen zur Darstellung der Polyene 2, die früher¹ detailliert beschrieben wurden; auch verwendete man die gleichen Spektrographen, Gaschromatographen und Säulenmaterialien. Die Acetylene 5, 7 und 10 erschienen im Gaschromatogramm auf allen geprüften Trennsäulen bei etwas kleinerer Retentionszeit als die Polyene 2 gleicher Kettenlänge.

(1) *Darstellung von 5*. Aus 19.39 g (0.2 Mol) *trans*-Dichloräthylen in 360 ccm Trapp-Mischung mit 0.2 Mol BuLi bei -110° bereitetes 3 (40 Min. Zutropfen, 70 Min. Nachrühren) versetzte man bei der gleichen Temperatur in 20 Min. mit 10.8 g (66.6 mMol) FeCl₃ in 45 ccm Äther, rührte die Mischung 1 Stde. weiter und liess sie anschliessend in 2 Stdn. auf Raumtemp. kommen. Nach der Hydrolyse mit verd. HCl und üblicher¹ Weiterverarbeitung wurde aus der organ. Phase der grösste Teil der Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne (V2A-Wendeln) abgezogen (Temp. bis 55°). Aus dem dunkelbraunen Rückstand isolierte man präparativ-gaschromatographisch (Autoprep A 700, 6 m-Carbowax-Säule 30%, 100%) reines, farbloses 5, n_D^{20} 1.5004, das sich bei Raumtemp. rasch gelb färbte; IR (Kapillarfilm): 3340, 3100 (C—H), 2125 (C \equiv C), 1600 und 1580 cm⁻¹; UV (n-Hexan): λ_{\max} 233 und 239 m μ ; NMR (CCl₄ gegen TMS): τ 6.48 und 3.39 (Verh. 1:1, jeweils d mit J 1.0 Hz) [C₄H₂Cl₂ (121.0); Ber: C, 39.72; H, 1.67; Cl, 58.62. Gef: C, 39.96; H, 1.76; Cl, 59.05%].

Die quantitative Analyse des Rohproduktes ergab 53% 5 (4 m-Carbowax-Säule 20 M, 120–215° mit 10°/Min.) und 12% 4 (1.5 m-Säule Carbowax 20 M, 90–200°, mit 10°/Min., jeweils *p*-Chlortoluol also innerer Standard).

(2) *Darstellung von 10*. Aus 3.84 g (20 mMol) 4 in 90 ccm Trapp-Mischung mit 20 mMol BuLi bei -110° dargestelltes 8 (10 Min. Zutropfen, 90 Min. Nachrühren) versetzte man bei der gleichen Temp. in 15 Min. tropfenweise mit 1.08 (6.7 mMol) FeCl₃ in 15 ccm Äther, rührte die Mischung 1 Stde. nach und liess sie dann in 45 Min. auf Raumtemp. kommen. Das aus der organ. Phase erhaltene Rohprodukt, in dem gaschromatographisch 4 und 8 nachgewiesen wurden, lieferte nach säulenchromatographischer Trennung (180 g Al₂O₃, Woelm, neutral, Akt.-St. I) mit Petroläther (bis 40°) reines 10 als farbloses Öl, n_D^{20} 1.6153; IR (Kapillarfilm): 3070 (C—H), 2215 (C \equiv C), 1625, 1585 und 1550 cm⁻¹; UV (n-Hexan): λ_{\max} 216.5 (ϵ 17700), 292 (17100) und 305 m μ (16900); NMR (CCl₄) τ 3.25 (s, 1H) und 3.50 (s, 1H) [C₈H₂Cl₆ (310.8); Ber: C, 30.91; H, 0.65; Cl, 68.44. Gef: C, 31.19; H, 0.51; Cl, 68.60%].

Als Nachlauf der Säulenchromatographie eluierte man mit Äther grössere Mengen gelb-braunes, polymeres Öl. Nach gaschromatographischer Analyse enthielt das Rohprodukt (in Klammern die Wert aus einem 50 mMol-Ansatz unter ähnlichen Bedingungen): 16% (16%) 4, 45% (45%) 10 und 5% (5%) 9 (1.5 m-Säule SE 30, 80–240° mit 10°/Min., Diphenyl also innerer Standard).

(3) *Kupplung von 8 mit wechselnden Mengen FeCl₃*. Man wiederholte Vers. (2) unter Veränderung der FeCl₃-Mengen, wie sie aus der Tabelle ersichtlich ist. Einen weiteren Ansatz erwärmte man ohne vorherige Zugabe von Eisensalz auf Raumtemp. Die gaschromatograph. Analysen der Rohprodukte folgten den Angaben von Vers. (2) und führten zu den in der Tabelle (S. 2225) verzeichneten Ergebnissen.

(4) *Gemeinsame Kupplung von 3 und 8*. Eine Mischung von 1.46 g (15.0 mMol) *trans*-Dichloräthylen und 2.88 g (15.0 mMol) 4 in 90 ccm Trapp-Mischung versetzte man bei -110° in 10 Min. mit 30 mMol BuLi und nach einer weiteren Stde. bei der gleichen Temp. in 10 Min. mit 1.62 g (10 mMol) FeCl₃ in 20 ccm Äther. Man rührte die Mischung noch 1 Stde. weiter und brachte sie dann auf Raumtemp. Das organ. Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert (Bedingungen von Vers. (2)) und enthielt folgende Verbindungen, die durch Mischchromatogramme mit reinen Präparaten identifiziert wurden: 4 (Ausb. 2.3 mMol), 6 (0.7 mMol), 9 (0.3 mMol), 5 (2.2 mMol), 7 (4.3 mMol) und 10 (1.9 mMol).

Reines 7 erhielt man durch präparativ-gaschromatographische Abtrennung (4 m-Säule SE 30, 20%, 100–170° mit 10°/Min.) aus einer säulenchromatographisch angereicherten Fraktion als farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5865; IR (Kapillarfilm): 3085 (C—H), 2215 (C \equiv C) und 1585 cm⁻¹; UV (n-Hexan): λ_{\max} 214 (ϵ 9000), 235 (7680), 243 (7870), 281.5 (13,140) und 296 m μ (13,750); NMR (CCl₄): τ 3.32 (s) [C₆H₂Cl₄ (215.9); Ber: C, 33.38; H, 0.93; Cl, 65.69; Gef: C, 33.40; H, 1.10; Cl, 65.71%].

(5) *Kupplung von 3 in Gegenwart von 9*. *trans*-Dichlorvinyllithium (3; 5.0 mMol) versetzte man bei -110° in 10 Min. mit 0.27 g (1.7 mMol) FeCl₃ in 15 ccm Äther, rührte die Mischung 65 Min. nach (bei dieser Temp. tritt praktisch noch keine Kupplung ein⁵), versetzte sie sodann in 10 Min. mit 3.82 g (10 mMol) 9 in 15 ccm Äther und liess sie nach weiteren 10 Min. auf Raumtemp. kommen. Das organ. Rohprodukt enthielt nach gaschromatograph. Analyse (Mischchromatogramme) 4, 5 und 9, jedoch kein 10 ($\leq 0.5\%$). Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsabdampfer erhielt man 3.89 g verunreinigtes, aber 10-freies 9 von Schmp. 56.5–59° zurück (Mischprobe).

Danksagung—Für die Aufnahme der Spektren und Gaschromatogramme danken wir Frau S. Schneider, Frau G. Rissmann und Fräulein I. Sieburger, weiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, und der Dynamit Nobel AG, Rheinfelden, für die Bereitstellung von Chemikalien.

LITERATUR

- ¹ G. Köbrich und H. Büttner, *Tetrahedron* **25**, 883 (1969).
- ² G. Köbrich und K. Flory, *Chem. Ber.* **99**, 1773 (1966).
- ³ G. M. Mkryan, N. A. Papazyan, E. S. Voskanyan, D. G. Rafaelyan und G. A. Chukhaddzhyan, *Armyansk. Khim. Zh.* **19**, 192 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 10, 479 (1966).
- ⁴ C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein, *J. Org. Chem.* **29**, 2813 (1964).
- ⁵ G. Köbrich und H. Büttner, *J. Organomet. Chem.*